



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster en Química Industrial

CATALIZADORES HETEROGÉNEOS PARA LA TRANSFORMACIÓN DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES

Autor/es

MARIA FERNANDA AGUILAR MACHADO

Director/es

JOSÉ MARÍA FRAILE DOLADO

CLARA ISABEL HERRERÍAS LARRIPA

Facultad de Ciencias, Departamento de Química Orgánica

2016

JOSÉ MARÍA FRAILE DOLADO, investigador Científico del CSIC en el instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea, y **CLARA ISABEL HERRERÍAS LARRIPA**, Profesora Titular de Universidad del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Zaragoza

CERTIFICAN

Que la memoria “**CATALIZADORES HETEROGÉNEOS PARA LA TRANSFORMACIÓN DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES**” ha sido realizada por **MARIA FERNANDA AGUILAR MACHADO** en el Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias en la Universidad de Zaragoza bajo su dirección y que reúne las condiciones necesarias para su presentación como Trabajo Fin de Máster en Química Industrial.

Zaragoza, 24 de junio de 2016

Fdo. José María Fraile Dolado

Fdo. Clara I. Herrerías Larripa

Contenido

RESUMEN	4
1. INTRODUCCIÓN.....	5
2. OBJETIVOS.....	7
3. ANTECEDENTES.....	7
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	10
4.1 Catalizadores Heterógeneos.....	10
4.2 REACCIÓN DE HIDROXILACIÓN DEL OLEATO DE METILO	11
4.2.1 Reacción de acetoxilación del oleato de metilo	12
4.2.2 Reacción de formiloxilación del oleato de metilo	18
5. PARTE EXPERIMENTAL	21
5.1 Catalizadores	21
5.2 Reacción de acetoxilación del oleato de metilo	22
5.2.1 Reacción con H_2SO_4	22
5.2.2 Reacción con sólidos ácidos.....	22
5.3 Reacción de formiloxilación del oleato de metilo.....	23
5.3.1 Reacción con H_2SO_4	23
5.3.2 Reacción con sólidos ácidos.....	24
DETERMINACIÓN DE RESULTADOS.....	24
5.4 Reacción de acetoxilación con oleato de metilo	24
5.5 Reacción de formiloxilación del oleato de metilo.....	25
6. CONCLUSIONES	27
7. BIBLIOGRAFÍA.....	28

RESUMEN

Las materias grasas son en la actualidad una de las materias primas renovables de mayor importancia en la industria química. Muchos de los productos de la industria oleoquímica son obtenidos por modificación del grupo carboxilo o del doble enlace en compuestos derivados de materias grasas. Hay que destacar también la importancia de la rotura oxidativa del doble enlace, que conduce a moléculas de menor tamaño, generalmente de diácidos lineales, pero con importantes limitaciones en cuanto a los oxidantes y/o catalizadores que se utilizan. En este trabajo, se estudiaron las reacciones de adición de ácidos carboxílicos al doble enlace de ésteres de ácidos grasos insaturados, con el objetivo de sustituir los ácidos minerales por catalizadores heterogéos para la transformación de materias primas renovables. Se utilizaron ácido acético y ácido fórmico, para la adición al doble enlace y materiales con grupos sulfónicos de distinta naturaleza como catalizadores (Amberlyst 15, Dowex 50x2, Deloxan ASP I/9, Montmorillonita K10, Nafión NR 5^o y SAC-13), estudiando el efecto cuando se varían las cantidades de catalizador, los tiempos de reacción y los efectos del disolvente. El seguimiento de la reacción se realizó por cromatografía de gases, la purificación por separación de columna cromatográfica y la caracterización por espectroscopía de RMN del protón. Los resultados de este trabajo muestran que, para la reacción de acetoxilación se obtiene una alta conversión del oleato de metilo de partida a producto acetoxilado, y en el caso de la formiloxilación, se observan altas conversiones tanto para el producto formoxilado como para el producto formoxilado hidrolizado.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo sostenible se ha convertido en la idea fundamental del siglo XX. En busca de química sostenible, se atribuye gran importancia a las materias primas renovables que aprovechan las capacidades sintéticas de la naturaleza.¹

Las grasas y aceites tanto de origen animal como vegetal constituyen la mayor proporción del consumo actual de las materias primas renovables en la industria química. Las materias grasas también se utilizan en la producción de multitud de productos respetuosos con el medio ambiente¹, tales como lubricantes, combustibles, surfactantes y monómeros en la producción de polímeros para aplicaciones especiales y/o biodegradables. Según una revisión publicada en 1988², más del 90% de las reacciones de la industria oleoquímica se producían en el grupo carboxilo del ácido graso, mientras que menos del 10% implicaban transformaciones en la cadena alquílica. Sin embargo, se considera que el desarrollo futuro se basará en este último tipo de reacciones, debido a su potencial para extender considerablemente la serie de compuestos que se pueden obtener a partir de estas materias.³

Los ácidos grasos más importantes para transformaciones químicas son: el ácido oleico procedente del aceite de girasol y del aceite de oliva, el ácido linoleico a partir de soja, el ácido linolénico obtenido de semillas de lino, el ácido erúcico de semillas de colza y el ácido ricinoleico del aceite de ricino.^{4,5}

¹ Biermann; Friedt; Lang; Lühs; Machmüller; Metzger; Rüsche Gen Klaas M; Schäfer; Schneider. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 2206.

² Baumann, H.; Bühler, M.; Focher, H.; Hirsinger, F.; Zobelein, H.; Falbe, J. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**, 27, 41.

³ Biermann, U.; Bornscheuer, U.; Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schäfer, H. J. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, 50, 3854.

⁴ Metzger, J. O.; Bornscheuer, U. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2006**, 71, 13.

⁵ Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schubert, U. S. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1788.

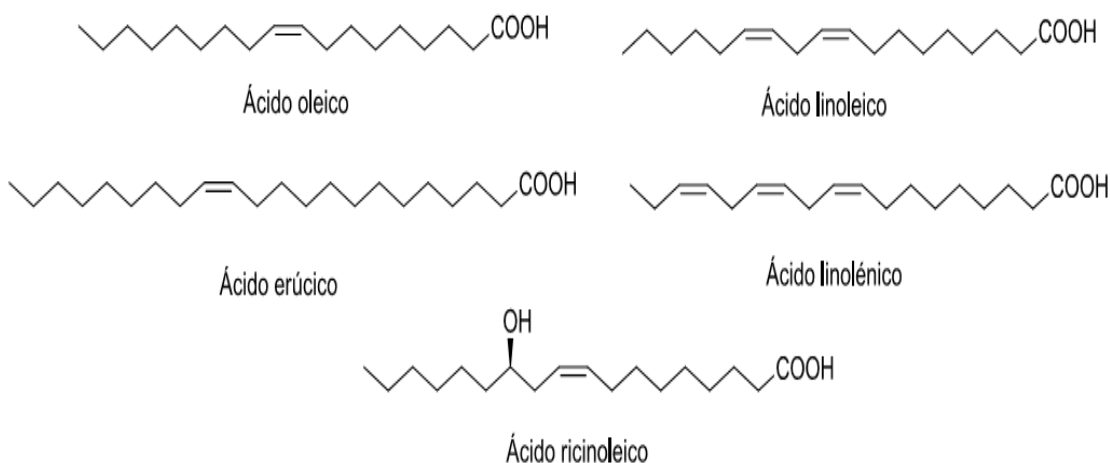


Figura 1. Ácidos grasos más relevantes en la industria oleoquímica

La importancia de estos ácidos grasos se debe a que se pueden obtener fácilmente de los aceites vegetales y a la variedad de moléculas que pueden sintetizar. Existen un gran número de reacciones que pueden ocurrir en el doble enlace de los ácidos o ésteres grasos. Por ejemplo⁶, pueden tener lugar dihidroxilaciones con agua oxigenada para dar lugar a dioles o reacciones de ozonólisis para obtener un diácido y un ácido. Las reacciones de epoxidación con agua oxigenada permiten obtener epóxidos y éstos pueden dar lugar a polioles. También pueden producirse reacciones de metátesis entre un éster graso y etileno para dar lugar a otro éster graso con una insaturación en posición terminal y 1-deceno.

Por otro lado, la acetoxilación de ácidos grasos insaturados⁷ es una reacción de gran interés, ya que los ésteres grasos acetoxilados pueden ser útiles como plastificantes, y por otro lado la hidrólisis permite obtener el monohidroxiácido que podría utilizarse como monómero.

⁶ Gunstone, F. D. *Biochim. Biophys. Acta - Mol. Cell Biol. Lipids* **2003**, 1631, 207.

⁷ Knight, H. B.; Witnauer, L. P.; Palm, W. E.; Koos, R. E.; Swern, D. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1959**, 36, 382.

2. OBJETIVOS

Para este trabajo se plantearon los siguientes objetivos:

- Obtención y caracterización de los productos de las reacciones de acetoxilación y formoxilación de oleato de metilo.
- Optimización de las condiciones de reacción con ácidos minerales.
- Sustitución de los ácidos minerales por sólidos ácidos en las reacciones de adición de ácidos acético y fórmico al oleato de metilo.

3. ANTECEDENTES

Los aceites y grasas, como ya se ha mencionado, están entre las materias primas renovables más importantes para la industria química. Hasta hoy día, la industria oleoquímica se ha concentrado especialmente en la función carboxilo de ácidos grasos pero, más recientemente, los métodos sintéticos modernos han sido ampliamente aplicados a compuestos grasos para la funcionalización selectiva de la cadena alquílica, incluyendo adiciones electrofílicas, nucleofílicas, de radicales o reacciones pericíclicas en el doble enlace $C=C$, como, por ejemplo, el ácido oleico como prototipo de fácil acceso. Los ácidos grasos insaturados pueden conducir a un gran número de compuestos grasos novedosos de los cuales se espera que tengan propiedades interesantes.

La preparación de ácidos grasos funcionalizados con grupos hidroxilos en la cadena alquílica se ha logrado a través de distintos mecanismos. En 1939, Deatherage y Mattill⁸ diseñaron un equipo para estudiar la autooxidación de compuestos como el ácido oleico y el oleato de metilo, analizando la cantidad de O_2 consumido y los residuos de reacción. Observando la aparición de un grupo éposito a través del doble enlace para la posterior formación de dihidroxi ácidos por saponificación con $KOH/EtOH$. Se observó la formación del grupo epóxido, en el cual, por adición de un ácido carboxílico (ácido acético) se abría el anillo oxirano, con la intención de, posteriormente, saponificar el éster resultante para dar lugar al ácido dihidroxiesteárico. Sin embargo se observó que tras la

⁸ Deatherage, F. E.; Mattill, H. A. *Ind. Eng. Chem.* **1939**, 31, 1425.

autooxidación del oleato de metilo solo se obtenía el ácido dihidroxi correspondiente después de realizar un tratamiento con ácido acético mientras que con el ácido oleico, no se observó la formación del grupo epóxido pero se obtuvo el dihidroxi ácido correspondiente tras la saponificación del compuesto autooxidado.

En 1954, Knight y colaboradores llevaron a cabo la autooxidación de oleato de metilo en solución de ácido acético a 25-30 °C, 65 °C, y 115-120 °C con sales de cobalto como catalizador. Se observó que el mejor rendimiento para el ácido 9,10-dihidroxiesteárico (12-17%) se daba a una temperatura de 65 °C obteniendo también un rendimiento de los productos de ruptura de enlace 64-68%, lo que explicaba aproximadamente el 80 % de los materiales de partida. A 25-30 °C y 115-120 °C, los rendimientos fueron menores en ácido 9,10-dihidroxiesteárico.⁹

Además, Knight y colaboradores¹⁰ también llevaron a cabo la hidroxilación de compuestos de cadena larga insaturados por adición de ácido fórmico utilizando ácido perclórico, sulfúrico y complejos de trifluoruro de boro-ácido acético. Se observó que el mejor desempeño lo obtuvo el ácido sulfúrico con un rendimiento del 70%, utilizando aproximadamente 1% en peso de catalizador a reflujo durante 15 minutos.

En 1956, Rockett llevo a cabo la adición de ácido fórmico al ácido oleico catalizada con ácido pérclórico para determinar la posición sobre la cadena carbonada en la cual el grupo formoxilo se unía. Observando que se obtenía una mezcla de ácidos dibásicos que tras separación cromatográfica mostraban ser una mezcla equimolar de ácido azelaico y sebáico. Concluyendo así que la adición de ácido fórmico se llevaba a cabo igualmente en las posiciones 9 y 10¹¹.

Posteriormente en 1963, Munns y colaboradores¹² llevaron a cabo la preparación

⁹ Knight, H. B.; Jordan, E. F.; Koos, R. E.; Swern, D. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1954**, 31, 93.

¹⁰ Knight, H. B.; Koos, R. E.; Swern, D. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1954**, 31, 1.

¹¹ Rockett, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 3191.

¹² Munns, W. O.; Kairys, S.; Manion, D. A.; Meade, E. M. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1963**, 40, 22.

de ácidos hidroxiesteáricos a partir de aceite rojo (ácido oleico comercial) en solución de ácido acético con ácido perclórico o sulfúrico como catalizadores. El rendimiento obtenido en ambos casos se encontraba entre el 60-70% con una concentración de catalizador del 1% en peso a 70°C durante 70 horas.

En 1967, Black y Beal llevaron a cabo la reacción de oleato de metilo con ácido acético (1:50) en presencia de una resina de intercambio catiónico entrecruzada (Amberlyst 15) (70% molar) a reflujo durante 8 horas obteniendo metil acetoxiestearato con un rendimiento de 45%. Además realizaron ensayos con otros ácidos carboxílicos bajo las mismas condiciones que con ácido acético, sin embargo los rendimientos fueron menores. Según estos resultados, los autores concluyeron que la resina no catalizaba la reacción entre el ácido fórmico y el oleato de metilo¹³, sin embargo, en este trabajo busca demostrar que la resina Amberlyst 15 es capaz de catalizar esta reacción.

En conclusión, varios estudios han mostrado que los ácidos grasos insaturados pueden ser formoxilados o acetoxilados por adición de ácido fórmico o ácido acético al doble enlace en presencia de un catalizador ácido ya sea un ácido mineral o un sólido ácido de tipo resina arilsulfónica. Parecía pues interesante profundizar en esta reacción, optimizando sus condiciones y, sobre todo utilizando sólidos ácidos de diferente naturaleza, accesibles en la actualidad.

¹³ Black, L. T.; Beal, R. E. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1967**, *44*, 310.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Catalizadores Heterógeneos

Los sólidos catalíticos usados en este trabajo son comerciales y se han usado tal y como se recibieron, sin ningún tratamiento previo salvo su secado para quitar trazas de humedad. La eficacia de los catalizadores depende no solo de la naturaleza del sitio activo, sino también de sus propiedades texturales, que condicionaran la accesibilidad de los sitios para los reactivos. Por ello se decidió ensayar catalizadores de diferente naturaleza (Figura 2). Amberlyst 15 (A15) es un copolímero sulfonado de estireno y divinilbenceno con alto grado de entrecruzamiento (20% divinilbenceno)¹⁴, mientras que la Dowex 50W-X2 (D50) es una resina tipo gel de la misma naturaleza pero con bajo grado de entrecruzamiento (2% divinilbenceno)¹⁵. Por tanto, en el primer caso el polímero es macrorreticular, con porosidad permanente, mientras que el segundo tiene una capacidad de hinchamiento (“swelling”) que depende de la naturaleza del disolvente o mezcla de reacción. Deloxan ASP I/9 (DI9) posee grupos alquilsulfónicos sobre una matriz de polisiloxano¹⁶, por tanto es un sólido con menor fuerza ácida. Nafion NR50 (NR50) es considerado como un catalizador superácido, ya que contiene grupos sulfónicos unidos a cadenas perfluoradas¹⁷. En ocasiones este sólido ha presentado problemas de accesibilidad, que se han solucionado utilizando un composite de sílice y nafión, denominado SAC-13 por su contenido de nafión¹⁸. Por último, se ha empleado la montmorillinita (K10) que es una arcilla con estructura dioctaédrica de tipo alumino-silicato¹⁹, parcialmente deslaminada y desestructurada por tratamiento ácido, lo que aumenta su superficie específica.

¹⁴ Schuster, H.; Rios, L. A.; Weckes, P. P.; Hoelderich, W. F. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, 348, 266.

¹⁵ Wesley, R. J. *Catal.* **1974**, 34, 288.

¹⁶ Wieland, S.; Panster, P. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 108, 67.

¹⁷ Harmer, M. A.; Sun, Q.; Vega, A. J.; Farneth, W. E.; Heidekum, A.; Hoelderich, W. F. *Green Chem.* **2000**, 2, 7.

¹⁸ Harmer, M. A.; Farneth, W. E.; Sun, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7708.

¹⁹ Bahulayan, D.; Das, S. K.; Iqbal, J. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 5735.

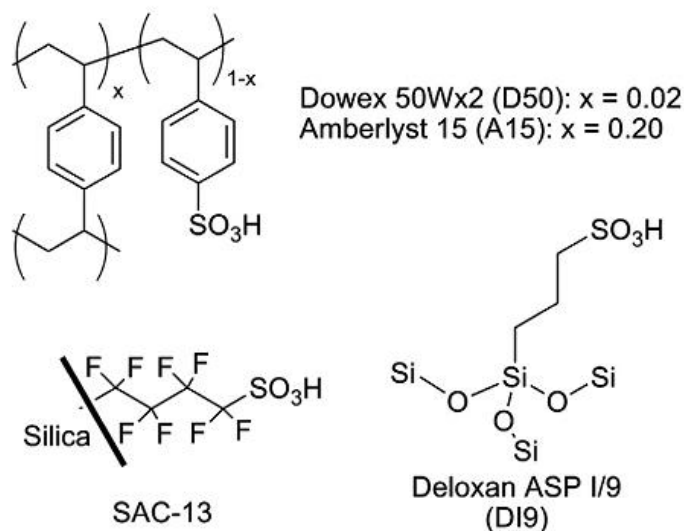
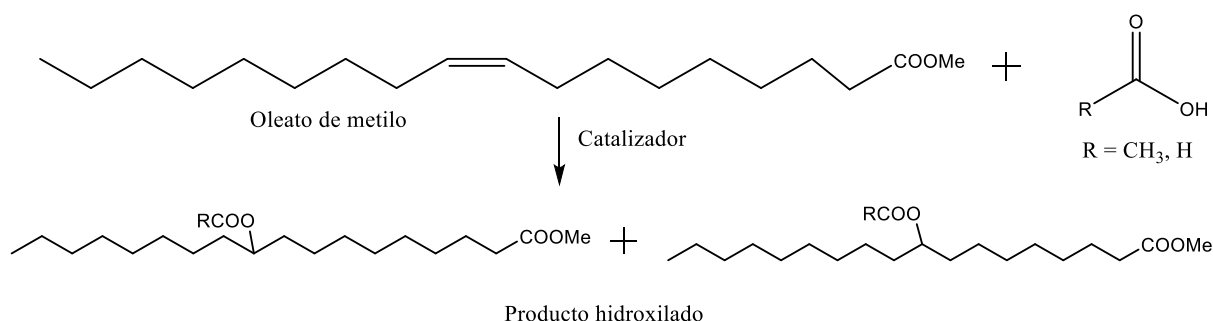


Figura 2. Estructura de algunos de los sólidos ácidos usados en este trabajo.

4.2 REACCIÓN DE HIDROXILACIÓN DEL OLEATO DE METILO

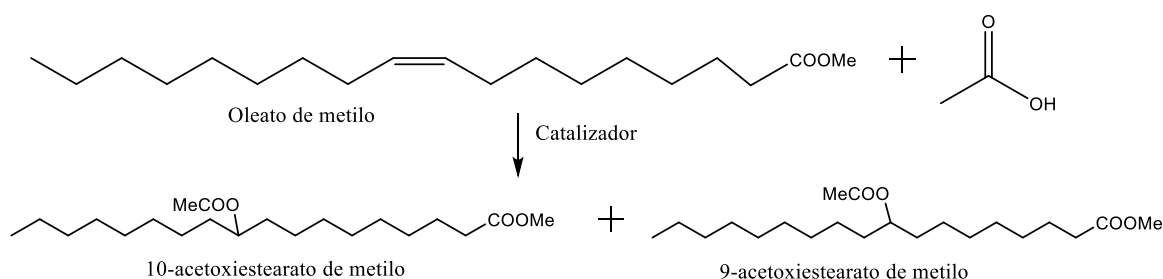
La reacción de hidroxilación no puede realizarse de manera directa con agua, sino que se produce primero la reacción entre un ácido graso insaturado y un ácido carboxílico mediante el uso de catalizadores ácidos, dando lugar a un aciloxiácido graso (Esquema 1). En el caso del oleato de metilo, éster del ácido graso de 18 átomos de carbono con un doble enlace *cis* entre los carbonos 9 y 10, se obtendrá una mezcla de 9-aciloxiestearato y 10-aciloxiestearato, aunque existe la posibilidad de que se produzca por transposición del doble enlace en medio ácido, obteniéndose cantidades menores de aciloxiestearatos en otras posiciones.

En este trabajo se han utilizado como ácidos carboxílicos el ácido acético y el ácido fórmico para la adición al doble enlace del oleato de metilo. El hidroxiácido se obtendría por hidrólisis del éster formado.



Esquema 1. Esquema general de la adición de ácidos carboxílicos al oleato de metilo.

4.2.1 Reacción de acetoxilación del oleato de metilo



Esquema 2. Esquema de la reacción de acetoxilación del oleato de metilo.

En primer lugar, se preparó la mezcla de 9-acetoxiestearato y 10-acetoxiestearato de metilo (MAS) por el método descrito en la literatura¹³, usando un exceso de ácido acético y ácido sulfúrico como catalizador (ver parte experimental). La purificación de los productos se realizó mediante cromatografía de columna utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (9:1). La caracterización de los productos se realizó mediante la técnica de RMN por comparación con el espectro del oleato de metilo de partida.

En el espectro ^1H -RMN del oleato de metilo (Figura 3), aparece un multiplete a 5,48 ppm (2H), que es característico para los hidrógenos del doble enlace, junto con un multiplete a 2,07 ppm (4H), que se asigna a los metilenos alílicos, junto al

¹³ Black, L. T.; Beal, R. E. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1967**, *44*, 310.

metileno en posición α al grupo carboxilo (2,29 ppm). En el espectro del producto acetoxilado, se destaca la aparición de un multiplete a 5,17 ppm (1H) y de un singlete a 1,88 ppm (3H), que se asignan respectivamente al hidrógeno en posición α del grupo acetoxi y al grupo metilo del mismo (Figura 3), mientras que el multiplete a 2,21 ppm corresponde ahora únicamente a los 2H del metilo en α al grupo carboxilo.

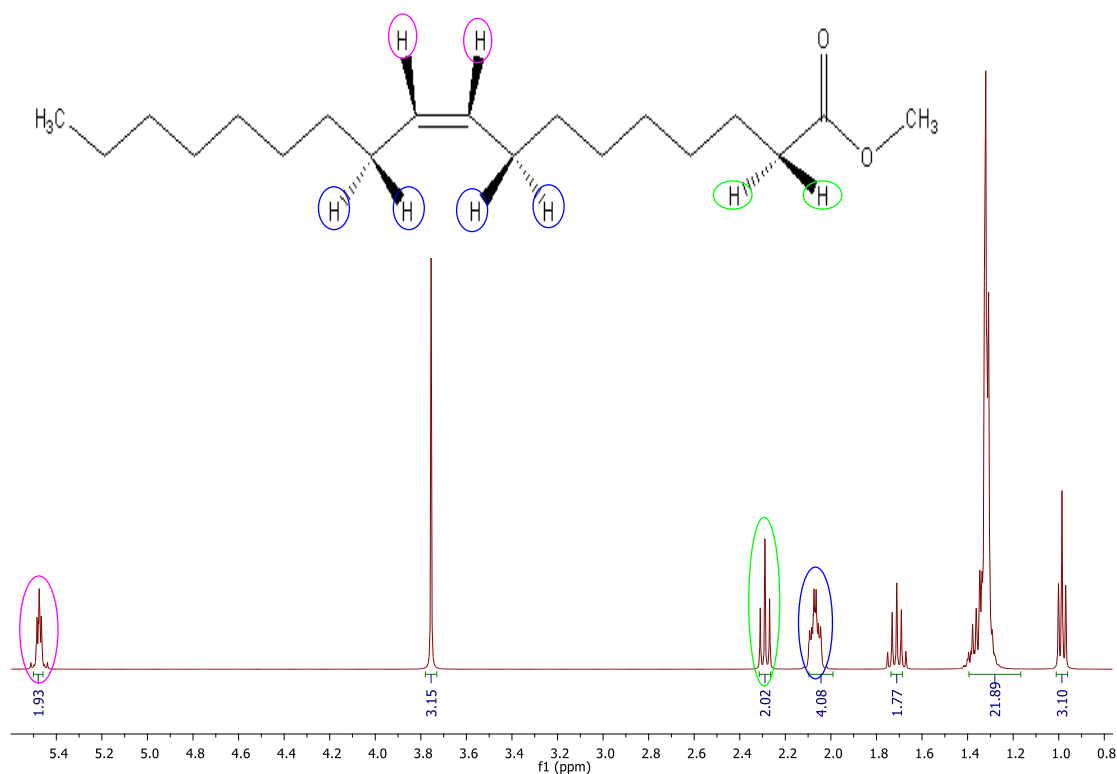


Figura 3. Espectros de ^1H -RMN del oleato de metilo.

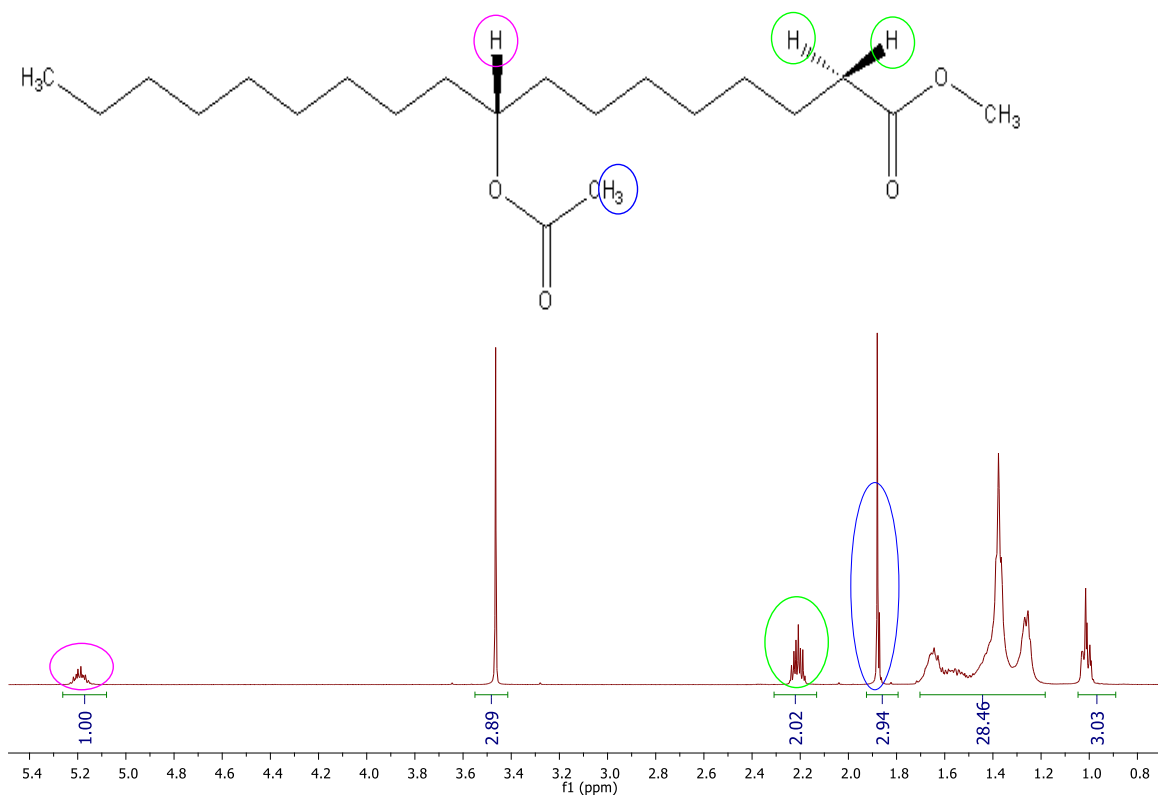


Figura 4. Espectro de ^1H -RMN del 9-acetoxiestearato y 10-acetoxiestearato de metilo (MAS).

En cuanto a los test catalíticos, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1. Se comenzó por la reacción con 5% molar de H_2SO_4 , con un relación molar oleato de metilo/ácido acético 1:20. La reacción se llevó a cabo a reflujo durante 24 horas (*entrada 2*) y se obtuvo una conversión del 26% del oleato a MAS y 8% a ácido oleico, mostrando que existe además una reacción competitiva de hidrólisis del grupo éster del oleato para dar ácido oleico. Debido a que el resultado de conversión era bajo se decidió estudiar el efecto de la naturaleza del catalizador, la cantidad del mismo y el tiempo de reacción.

Tabla 1. Resultados de la reacción de acetoxilación del oleato de metilo.^a

Entrada	Catalizador	% molar cat.	Tiempo	Conversión MAS (%)	Conversión ác. Oleico (%)
1	H ₂ SO ₄ ^b	5	30 min	49	18
2		5	24 h	26	8
3		10	24 h	50	20
4		15	24 h	33	15
5		50	30 min	49	18
6	Amberlita 15	70	24 h	55	9
7		70	3 días	34	10
8	Dowex 50X2	70	24 h	46	14
9	Deloxan I/9	50	24 h	54	8
10	K10	50	24 h	49	23
11	Nafión NR-50	50	24 h	55	8
12	SAC -13	50	2 h	41	12
13		50	24 h	36	13
^a Reactivos y condiciones: oleato de metilo/ácido acético (1:50), reflujo (120°C).					
^b Reactivos y condiciones: oleato de metilo/ácido acético (1:20), reflujo (120°C).					

En la tabla 1, se observa que en el caso del H₂SO₄ se disminuyó el exceso de ácido acético, usando una relación oleato de metilo/ácido acético 1:20. Se observa que el mejor resultado (49% de conversión, *entrada 1*) se puede obtener con una cantidad mucho menor de catalizador (5% molar) y a tiempos de reacción mucho más cortos (30 min, *entrada 1*).

Además, se observa que al realizar la reacción con 5% molar durante 24 horas (*entrada 2*), se da una reducción en el porcentaje de conversión a MAS ya que con el tiempo se va hidrolizando el producto dando el derivado acetoxilado del ácido

esteárico. Según los resultados obtenidos en las *entradas* 3-5, cabe resaltar que el tiempo de reacción es importante para la hidrólisis parcial del producto de reacción, ya que al prolongar los tiempos de reacción, ocurran reacciones secundarias que conllevan a la formación de otros productos, lo cual por análisis de GC-MS parece ser la hidrólisis del producto a ácido acetiloxiesteárico.

Por otro lado, en el caso de la Amberlita 15, se observa que aumentando el tiempo de reacción de 24 horas a 3 días no se obtiene ninguna mejora en los resultados obtenidos e incluso es perjudicial.

El empleo del resto de catalizadores sólidos, en cantidad elevada (50-70% molar) muestra resultados similares en todos los casos, independientemente de la naturaleza de las propiedades texturales del sólido (A15 vs D50, *entradas* 6 y 8) o de la fuerza de los sitios sulfónicos, 55% con Nafión (perfluoroalquilsulfónico, *entrada* 11), 55% con A15 (arilsulfónico, *entrada* 6) y 54% con DI9 (alquilsulfónico, *entrada* 9). Sorprendentemente, el SAC-13, pese a presentar sitios análogos al Nafión NR50 y una mejor accesibilidad, conduce a peores resultados. La adsorción del ácido acético sobre la superficie hidrófila de la sílice, sin disponibilidad para la reacción y dificultando el acercamiento del oleato de metilo, hidrófobo, a los sitios activos, es una hipótesis que puede explicar este resultado. Hay que destacar que la montmorillonita K10 también es activa para esta reacción y permite alcanzar una conversión similar (49%, *entrada* 10).

Dado el posible problema de adsorción selectiva de uno de los reactivos, se estudió la reacción utilizando un disolvente que permitiese una total miscibilidad de ambos reactivos y un mejor contacto con la superficie del catalizador. Se escogió el 1,4-dioxano como disolvente y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

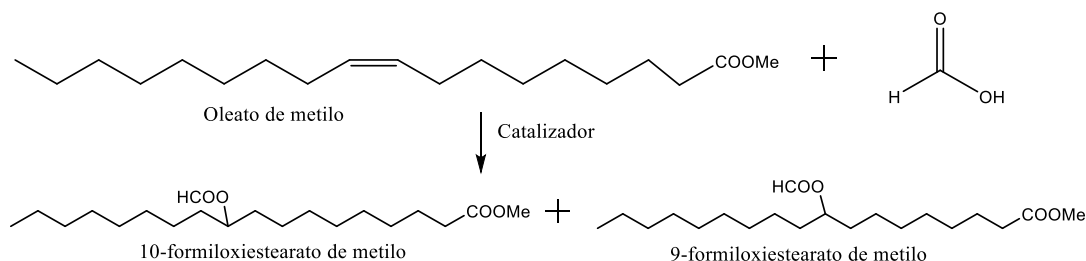
Tabla 2. Resultados de la reacción de acetoxilación del oleato de metilo usando 1,4-dioxano^a

Entrada	Catalizador	% molar Cat	Conversión a MAS(%)
1	Deloxan DI9	50	36
2	Nafión NR 50		53
3	SAC-13		36
4	K10		22
5	Amberlita15	70	40
^a Reactivos y condiciones: oleato de metilo/ácido acético (1:50), 3 mL de 1,4-dioxano, reflujo (120°C), tiempo de reacción 24 horas.			

En la tabla 2 se observa que utilizando las mismas condiciones de la tabla 1, la conversión disminuye para todos los casos o no se ve afectada, destacando como mejor resultado el NR50 como catalizador (*entrada 2*) utilizando 1,4-dioxano como disolvente, lo que está de acuerdo con la mayor fuerza ácida de este sólido. Sin embargo, el uso del disolvente no mejoró el resultado de SAC-13, pese a la mejor miscibilidad de los reactivos. En vista del desempeño del 1,4-dioxano se concluyó que no había ninguna ventaja en usar un disolvente para la reacción.

De acuerdo a estos resultados las condiciones más adecuadas para llevar a cabo la reacción de acetoxilación del oleato de metilo con H_2SO_4 son: 5% molar de catalizador, una relación oleato de metilo/ácido acético 1:50 durante 30 minutos a reflujo, mientras que, en el caso de los sólidos ácidos, se estudió un 70% molar de Amberlita 15 y 50% molar de catalizador (D50, DI9, SAC-13, Nafión NR50 y K10), una relación de oleato de metilo/ácido acético 1:50 durante 24 horas a reflujo.

4.2.2 Reacción de formiloxilación del oleato de metilo



Esquema 3. Esquema de la reacción de formiloxilación del oleato de metilo.

En este caso, se preparó la mezcla de 9-formiloxiestearato y 10-formiloxiestearato de metilo (MFS) por el método descrito en la literatura¹³, usando un exceso de ácido acético y ácido sulfúrico como catalizador (ver parte experimental). La purificación del producto se intentó realizar por cromatografía de columna empleando diferentes mezclas de disolventes (hexano/acetato de etilo y hexano/isopropanol, en distintas proporciones) y no se logró obtener un producto puro.

En el espectro del producto formoxilado, no se observan las señales correspondientes a los dobles enlaces del oleato de metilo, pero se destaca la aparición de un multiplete a 4,96 ppm (1H) y de un singlete a 8,04 ppm (1H), que se asignan respectivamente al hidrógeno en posición α del grupo formoxi y al hidrógeno H-COO- (Figura 5).

¹³ Black, L. T.; Beal, R. E. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1967**, *44*, 310.

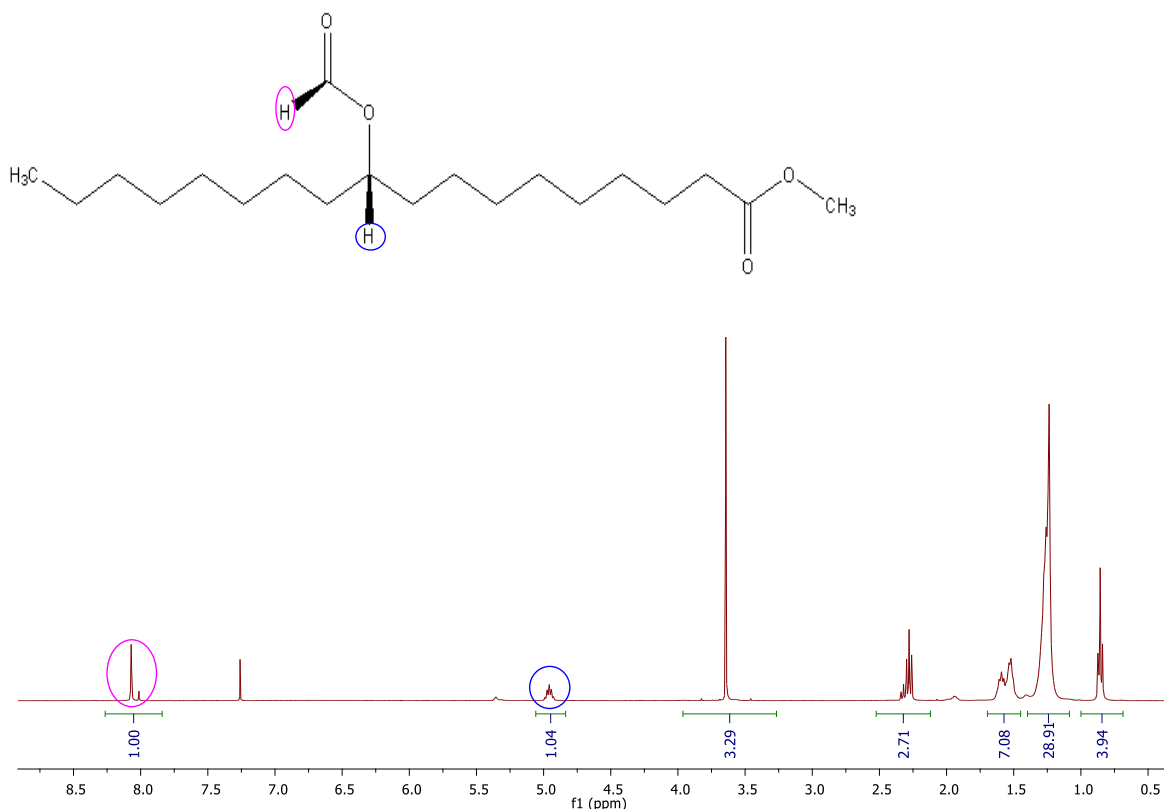


Figura 5. Espectro de ^1H -RMN del producto formoxilado.

Cabe resaltar que, según el seguimiento de la reacción con ácido fórmico, se observa la formación de otros productos, los cuales se detallan en la tabla 3 con sus respectivas conversiones en cada reacción, diferenciando entre ellos el ácido oleico y otro producto el cual se denominó como producto hidrolizado, este se forma por la hidrólisis del grupo éster metílico del MFS y su estructura se muestra en la figura 6. Además, se puede decir que obtener producto hidrolizado no supone ningún problema en la reacción ya que este producto es de igual interés como el MFS debido a que en la etapa siguiente a la síntesis se esperaba realizar la hidrólisis y obtener monohidroxi y/o dihidroxi ácidos.

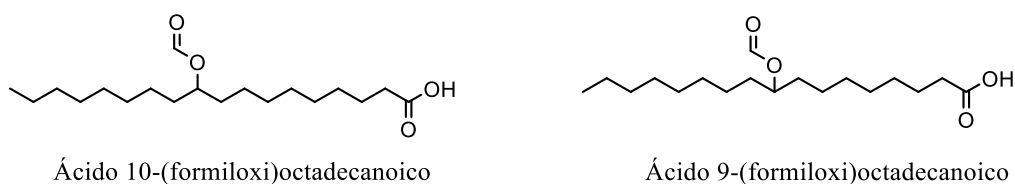


Figura 6. Estructura producto hidrolizado de la reacción de formiloxilación del oleato de metilo.

Tabla 3. Relación de productos de la relación de formiloxilación del oleato de metilo.^a

Entrada	Catalizador	% molar cat	Tiempo	Conversión de Oleato de metilo (%)	Conversión a ác. oleico (%)	Conversión a MFS (%)	Conversión a producto hidrolizado (%)
1	H ₂ SO ₄	15	30 min	95	2	80	13
2	Amberlita 15	50	24 h	99,5	22	1,5	76
3	Dowex 50x2			100	48	6	46
4	Deloxan DI9			100	36	1	63
5	K10			92	8	63	21
6	Nafión NR50			100	41	20	39
7	SAC-13		2 h	49	15	33	1

^aReactivos y condiciones: oleato de metilo/ácido fórmico (1:25), reflujo (100°C).

En la tabla 3, en el caso del H₂SO₄ (*entrada 1*) se observa que al utilizar 15% molar de catalizador durante 30 min, se produce una conversión de oleato de metilo a MFS prácticamente completa y cantidades moderadas tanto de ácido oleico como de producto hidrolizado.

En el caso de los sólidos ácidos, empleando las mismas cantidades de catalizador (50% molar) y los mismos tiempos de reacción (24 h) según las *entradas 2-6* (A15, D50, DI9, K10 y NR50), se observa que estos materiales agotan el reactivo de partida (oleato de metilo) con conversiones entre el 90 y 100 %, para la formación de los diferentes productos.

Además, comparando A15 y DI9 (*entradas 2 y 4*) se observa que se forma en su mayoría producto hidrolizado (76% y 63% de conversión, respectivamente) y conversiones a MFS inferiores al 2%. Este comportamiento puede atribuirse a la fuerza de los sitios sulfónicos siendo mayor en A15 que en DI9.

Por otro lado, utilizando D5O (*entrada 3*) y NR50 (*entrada 6*), se observa que se producen cantidades significativas de ácido oleico (48% y 41%, respectivamente), mientras que se produce bajas cantidades de MFS. Sin embargo, se observa que se produce la hidrólisis del producto formoxilado (46% y 39% de conversión,

respectivamente). En el caso de SAC-13 (*entrada 5*), se observan bajas conversiones (inferiores al 40%) en los diferentes productos de reacción, debido a que en esta reacción se empleó un tiempo de reacción muy corto (2 h) y puede que para que se den mejores resultados se necesiten mayores tiempos para que trascorra la reacción. Hay que destacar que la montmorillonita K10 también es activa para esta reacción y permite alcanzar conversiones a MFS de 63 % y a producto hidrolizado de 21% (*entrada 6*).

Los resultados mostrados en la tabla anterior para A15, se han podido mejorar según lo reportado en la literatura ¹³ para estudios de adición de ácido fórmico a ácidos grasos insaturados y sus ésteres correspondientes, en vista de las conversiones observadas en esta reacción.

En conclusión, estos resultados indican que la mayoría de los materiales ácidos usados son eficaces tanto, para la formación de MFS, como de producto hidrolizado en la adición de ácido fórmico al oleato de metilo.

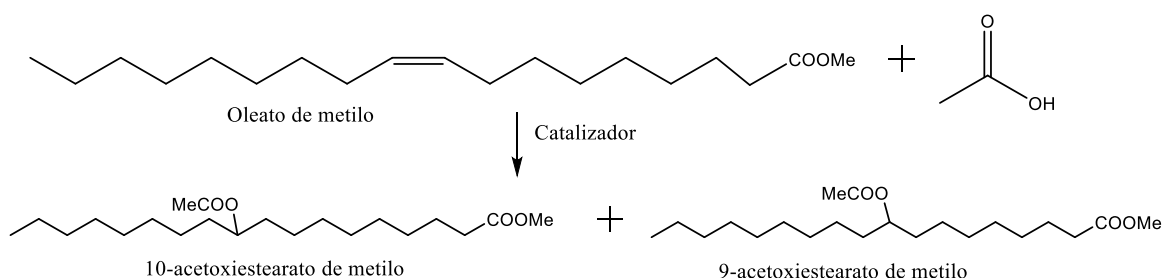
5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 Catalizadores

Los catalizadores ácidos usados en este trabajo son comerciales y se han usado sin realizar ningún tratamiento previo. Unicamente los sólidos catalíticos se secaron usando un desecador termoestático (120 °C) para eliminar en lo posible la humedad que contienen. En este trabajo se usaron como sólidos ácidos : Amberlita 15 (A15), Dowex 50W-X8 (D50), Deloxan ASP I/9 (DI9), montmorillonita (K10), nafion SAC 13 B (SAC-13) y Nafión NR50 (NR50).

¹³ Black, L. T.; Beal, R. E. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1967**, *44*, 310.

5.2 Reacción de acetoxilación del oleato de metilo



5.2.1 Reacción con H₂SO₄

Una mezcla de oleato de metilo (500 mg, 1,69 mmol), ácido acético (1,91 mL, 33,4 mmol) y H₂SO₄ (15 µL, 0,084 mmol, 5% mol) se calienta a reflujo durante 24 horas. Transcurrido este tiempo la mezcla de reacción se enfría, se añaden 10 mL de CH₂Cl₂ y 10 mL de disolución acuosa de NaHCO₃ para la neutralización. Se separan las fases y se realizan 3 extracciones más de la fase acuosa con CH₂Cl₂ (3 × 10 mL). Los extractos orgánicos se juntan y se secan con MgSO₄ anhidro. El disolvente se evapora a vacío.

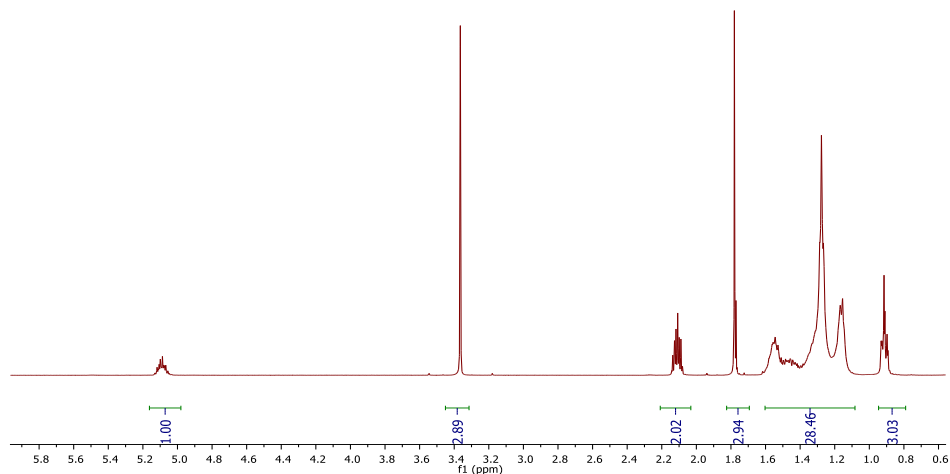
5.2.2 Reacción con sólidos ácidos

La reacción se lleva a cabo de la misma forma que con H₂SO₄, pero el catalizador se separa por filtración para ser recuperado y se lava posteriormente con CH₂Cl₂.

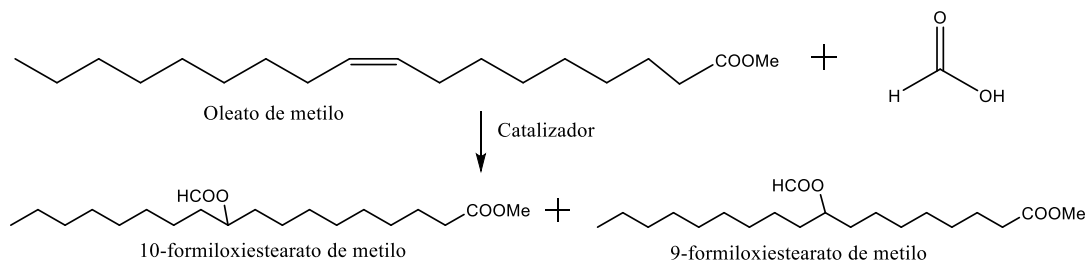
Caracterización del 9-acetoxiestearato y 10-acetoxiestearato de metilo (MAS):

Para la caracterización del MAS se realizó una purificación del producto obtenido mediante cromatografía de columna utilizando como eluyente una mezcla de hexano y acetato de etilo (9:1), tanto en la reacción con H₂SO₄ como en la reacción con los sólidos ácidos.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5,26 – 5,08 (m, 1H), 3,46 (s, 3H), 2,31 – 2,13 (m, 2H), 1,88 (s, 3H), 1,70 – 1,18 (m, 28H), 1,05 – 0,89 (m, 3H).



5.3 Reacción de formiloxilación del oleato de metilo



5.3.1 Reacción con H₂SO₄

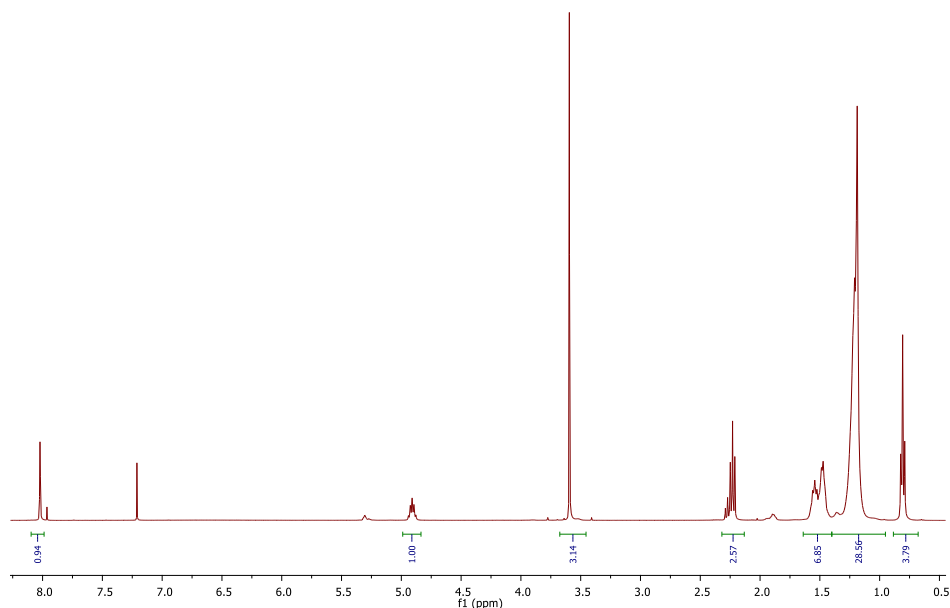
Una mezcla de oleato de metilo (500 mg, 1,69 mmol), ácido fórmico (3,2 mL, 84,5 mmol) y H₂SO₄ (13,5 µL, 0,2535 mmol) se calienta a reflujo durante 24 horas. Transcurrido este tiempo la mezcla de reacción se enfría, se añaden 10 mL de CH₂Cl₂ y 10 mL de disolución acuosa de NaHCO₃ para la neutralización. Se separan las fases y se realizan 3 extracciones más de la fase acuosa con CH₂Cl₂ (3 × 10 mL). Los extractos orgánicos se juntan y se secan con MgSO₄ anhidro. El disolvente se evapora a vacío. Posteriormente, el crudo de reacción se inyecta en el CG para observar los porcentajes de conversión de la reacción.

5.3.2 Reacción con sólidos ácidos

La reacción se lleva a cabo de la misma forma que con H_2SO_4 , pero el catalizador se separa por filtración para ser recuperado y se lava posteriormente con CH_2Cl_2 .

Caracterización del 9-formiloxiestearato y 10-formiloxiestearato de metilo (MFS):

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8,04 (s, 1H), 5,06 – 4,84 (m, 1H), 3,64 (s, 3H), 2,30 (dt, 3H), 1,70 – 1,45 (m, 7H), 1,25 (d, 29H), 0,86 (t, 4H).



DETERMINACIÓN DE RESULTADOS

La determinación de la conversión de la reacción se realiza por cromatografía de gases.

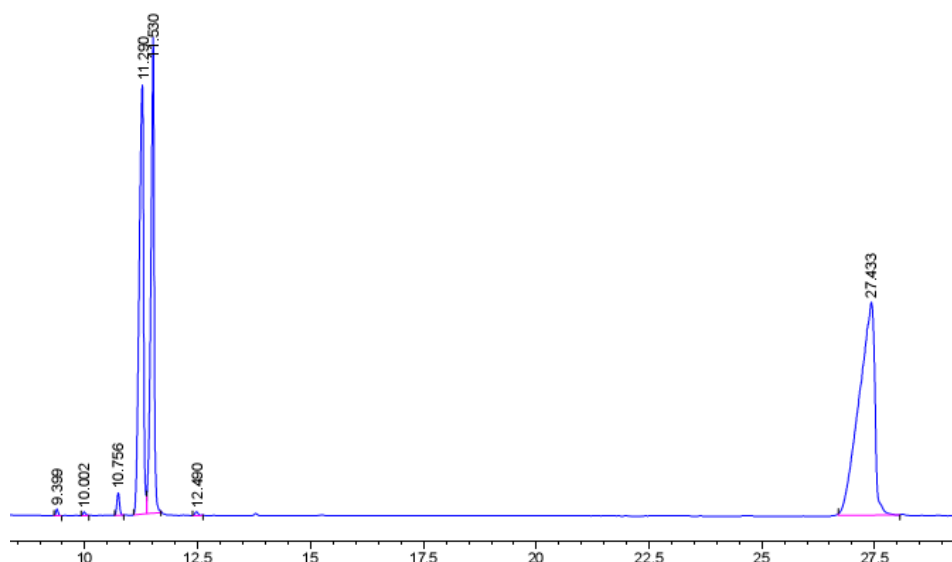
5.4 Reacción de acetoxilación con oleato de metilo

Para todas las reacciones de acetoxilación se ha hecho una estimación del rendimiento considerando que en la conversión de oleato de metilo a MAS también se obtiene ácido oleico como subproducto. Aunque no se puede calcular el rendimiento de la reacción se puede conocer la conversión aproximada mediante la siguiente formula:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{A_{MAS}}{A_{MAS} + A_{\text{ácido oleico}} + A_{\text{oleato de metilo}}} \times 100$$

Las condiciones del cromatógrafo de gases y los tiempos de retención de los reactivos, productos y subproductos son los siguientes:

Cromatógrafo: Agilent 6890 A con detector FID	Oleato de metilo: 11,2 min
Columna: Cp sil para FAME 60 m x 0,25 mm x 0,25 µm	Ácido oleico: 11,5 min
Tª detector: 270°C	MAS: 27,4 min
Tª inyector: 300°C	
Gas portador: helio	
Programa de temperatura:	
210°C (40 min)	



5.5 Reacción de formiloxilación del oleato de metilo

Se ha hecho una estimación del rendimiento considerando que en la conversión de oleato de metilo a MFS. En este caso no se puede calcular el rendimiento de la reacción porque se desconoce la selectividad de ésta pero se puede conocer la conversión aproximada mediante la siguiente formula:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{A_{MFS}}{A_{MFS} + A_{MFS \text{ hidrolizado}} + A_{\text{ácido oleico}} + A_{\text{oleato de metilo}}} \times 100$$

Las condiciones del cromatógrafo de gases y los tiempos de retención de los reactivos, productos y subproductos son los siguientes:

Cromatógrafo: Agilent 7890 A con detector FID

Columna: Inferno 30m x 0,25mm x 0,25µm

T^a detector: 280°C

T^a inyector: 250°C

Gas portador: helio

Programa de temperatura:

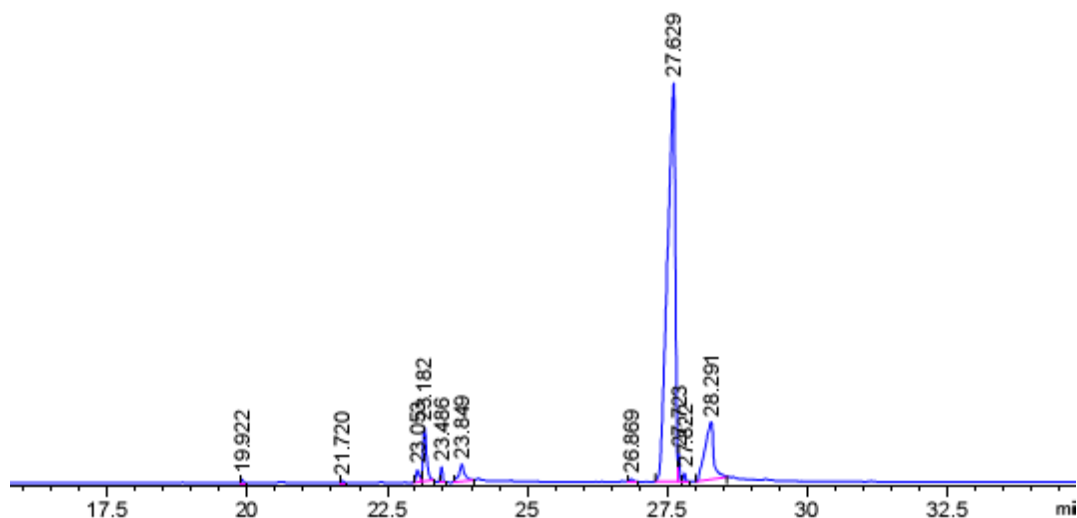
70°C (4min) -25°C/min - 150°C (0min) - 5°C/min - 50°C (12min)

Oleato de metilo: 23,2min

Ácido oleico: 23,8 min

MFS: 27,6 min

MFS hidrolizado: 28,3 min



6. CONCLUSIONES

- Se ha podido llevar a cabo con éxito la preparación del MAS, con porcentajes de conversión significativos mediante el uso de catalizadores sólidos ácidos (A15, D50, DI9, K10, SAC-13 y NR50) en la reacción de acetoxilación del oleato de metilo.
- Las reacciones anteriores se han llevado a cabo en 30 minutos en el caso del H_2SO_4 y 24 horas en el caso de los sólidos ácidos, con una relación oleato de metilo/ácido acético 1:50, obteniendo una conversión entre el 40 y 60%.
- También se ha realizado la reacción de acetoxilación del oleato de metilo con 1,4-dioxano como disolvente concluyendo que la conversión en la reacción no mejora.
- Además, se ha realizado la reacción de hidroxilación del oleato de metilo con ácido fórmico utilizando H_2SO_4 (15% molar) como catalizador, relación oleato de metilo/ácido fórmico de 1:50 durante 30 minutos a reflujo, con una conversión del 80% de MFS.
- Por último, también se han empleado sólidos ácidos para la reacción anterior, utilizando 50% molar de catalizador, relación oleato de metilo/ácido fórmico de 1:25 durante 24 horas a reflujo, con porcentajes de conversión favorables, ya que al obtener el producto hidrolizado se favorece la posterior formación de monohidroxi y dihidroxi ácidos.

7. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Biermann; Friedt; Lang; Lühs; Machmüller; Metzger; Rüscher; Klaas M; Schäfer; Schneider. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 2206.
- (2) Baumann, H.; Bühler, M.; Focher, H.; Hirsinger, F.; Zobelein, H.; Falbe, J. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1988**, 27, 41.
- (3) Biermann, U.; Bornscheuer, U.; Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schäfer, H. *J. Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, 50, 3854.
- (4) Metzger, J. O.; Bornscheuer, U. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2006**, 71, 13.
- (5) Meier, M. A. R.; Metzger, J. O.; Schubert, U. S. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1788.
- (6) Gunstone, F. D. *Biochim. Biophys. Acta - Mol. Cell Biol. Lipids* **2003**, 1631, 207.
- (7) Knight, H. B.; Witnauer, L. P.; Palm, W. E.; Koos, R. E.; Swern, D. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1959**, 36, 382.
- (8) Deatherage, F. E.; Mattill, H. A. *Ind. Eng. Chem.* **1939**, 31, 1425.
- (9) Knight, H. B.; Jordan, E. F.; Koos, R. E.; Swern, D. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1954**, 31, 93.
- (10) Knight, H. B.; Koos, R. E.; Swern, D. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1954**, 31, 1.
- (11) Rockett, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 3191.
- (12) Munns, W. O.; Kairys, S.; Manion, D. A.; Meade, E. M. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1963**, 40, 22.
- (13) Black, L. T.; Beal, R. E. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1967**, 44, 310.
- (14) Schuster, H.; Rios, L. A.; Weckes, P. P.; Hoelderich, W. F. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, 348, 266.
- (15) Wesley, R. *J. Catal.* **1974**, 34, 288.
- (16) Wieland, S.; Panster, P. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 108, 67.
- (17) Harmer, M. A.; Sun, Q.; Vega, A. J.; Farneth, W. E.; Heidekum, A.; Hoelderich, W. F. *Green Chem.* **2000**, 2, 7.
- (18) Harmer, M. A.; Farneth, W. E.; Sun, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7708.
- (19) Bahulayan, D.; Das, S. K.; Iqbal, J. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 5735.